

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3640855 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 36 40 855.7
㉑ Anmeldetag: 29. 11. 86
㉒ Offenlegungstag: 9. 6. 88

⑤① Int. Cl. 4:
C08 G 18/20

C 08 G 18/79
C 08 G 18/40
C 08 G 18/32
C 08 G 18/65
C 08 G 18/14
B 29 C 67/20
// (C08L 75/04,
B29L 29:00)
(C08J 5/00,
B29K 75:00)C08J 5/1
8,D06N 3/14,
D06M 15/564

DE 3640855 A1

Behördenübergabe

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Grögler, Gerhard, Dr.; Heß, Heinrich, Dr., 5090
Leverkusen, DE; Kopp, Richard, Dr., 5000 Köln, DE

*Cyclodimerisation
mit Bismuth*

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Urettdionringen enthaltenden Polyurethanen

Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls geschäumten Polyurethanen durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Urettdionringe enthaltende Diisocyanaten bestehen, mit höhermolekularen organischen Dihydroxyverbindungen und gegebenenfalls niedermolekularen Diolen als Kettenverlängerer in Gegenwart von Wismuthsalzen organischer Carbonsäuren als Katalysatoren in Kombination mit der fünfzehnfachen Katalysatormenge niedermolekularer aromatischer Diamine.

DE 3640855 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls geschäumten Polyurethanen durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Urettdionringe enthaltende Diisocyanaten bestehen mit höhermolekularen organischen Dihydroxyverbindungen und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Wismuthsalze organischer Carbonsäuren in Kombination mit der fünf- bis zehnfachen Katalysatormenge niedermolekularer aromatischer Diamine verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Bi-Salze in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Ausgangskomponenten, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Wismuthsalze Salze organischer Carbonsäuren mit 2—20 C-Atomen eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß als Wismuthsalz Bi-(III)-2-Ethylhexanoat verwendet wird.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß die Diisocyanate in retadierter, fester Form verwendet werden.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1—5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Einkomponenten-PV-Reaktivsystem zur Umsetzung eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1—6, dadurch gekennzeichnet, daß man als aromatisches Diamin 3,5-Diethyl-2,4- und/oder -2,6-diaminotoluol einsetzt.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Urettdionringen enthaltenden Diisocyanaten und gegebenenfalls weiteren Diisocyanaten mit organischen höhermolekularen Verbindungen mit zwei gegenüber Isocyanatgruppen aktiven Wasserstoffatomen, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 und gegebenenfalls niedermolekularen Diolen als Kettenverlängerer, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 62 bis 400, in Gegenwart von Katalysatoren, wobei als Katalysatoren Wismuthsalze organischer Carbonsäuren in Kombination mit der fünf- bis zehnfachen Katalysatormenge niedermolekularer, aromatischer Diamine, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 108 bis 600, verwendet werden.

Es ist bereits bekannt (DE-PS 11 53 900), Urettdiongruppen enthaltene Diisocyanate mit höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen und gegebenenfalls difunktionellen Kettenverlängerern zu Polyurethanen umzusetzen. Um aber eine Polyaddition der in der Regel hochschmelzenden und schwerlöslichen uretdiongruppenhaltigen Diisocyanate in befriedigendem Ausmaße zu erhalten, müssen üblicherweise Reaktionstemperaturen über 100°C angewendet werden, wodurch es leicht zu einer Spaltung der Urettdionringe kommen kann. Da können die zunächst linearen Polyurethane eine weit über das gewünschte Ausmaß hinausgehende Vernetzung zeigen.

Durch Mitverwendung von in der Polyurethanchemie gebräuchlichen Katalysatoren wie z. B. organischen Metallsalzen oder tertiären Aminen hat man bereits versucht, die Verfestigungstemperatur bzw. die Verfestigungszeit bei der Aushärtung deutlich zu erniedrigen bzw. zu verkürzen. Aber auch hierbei beobachtet man eine unerwünschte Erhöhung der Vernetzungsdichte, wodurch die mechanischen Eigenschaften des ursprünglich weitgehend linearen Polyurethans erheblich beeinflußt werden. Dies gilt auch für den Einsatz retardiert reagierender fester Urettdiondiisocyanate, wie sie in der DE-OS 32 30 757 zur Herstellung lagerstabiler Mischungen sog. Einkomponentensysteme zur Herstellung von Polyurethanen beschrieben werden. Auch hier kann beim Einsatz organischer Blei- oder Zinnverbindungen als bevorzugte Katalysatoren nicht die Spaltung der Urettdionringe und damit die unerwünschten Nebenreaktionen ausgeschlossen werden.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es daher, die bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen unter Einsatz von üblicherweise hochschmelzenden und schwerlöslichen Urettdionringe enthaltenden Diisocyanate soweit zu optimieren, daß sowohl weitgehend eine Rückspaltung in Diisocyanate und eine Spaltung der Urettdionringe unter Biuret- und Allophanatgruppenbildung und damit eine Vernetzung vermieden als auch ein rascher Übergang der Polyadditionsprodukte vom wachsartigen Zustand in den gewünschten elastischen Endzustand erreicht und damit eine möglichst rasche Entformbarkeit und Weiterverarbeitbarkeit der Polyurethane erzielt wird.

Dies wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreicht. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls geschäumten Polyurethanen durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Urettdionringe enthaltende Dihydroxyverbindungen, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000, und gegebenenfalls niedermolekularen Diolen als Kettenverlängerer, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 62 bis 400, in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß als Katalysatoren Wismuthsalze organischer Carbonsäuren in Kombination mit der fünf- bis zehnfachen Katalysatormenge niedermolekularer aromatischer Diamine, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 108 bis 600, verwendet werden.

Der Einsatz von Wismuthsalzen als Katalysatoren bei der Herstellung von Polyurethanen unter Einsatz üblicher Diisocyanate ist beschrieben (US-PS 45 84 362). Urettdionringe enthaltende Polyisocyanate werden nicht erwähnt. Versucht man nun, diese Polyisocyanate bzw. deren retardierte Form, die bevorzugt bei der Einstufen-Herstellung von Polyurethanen aus Langzeitsystemen eingesetzt werden, in Gegenwart von Wismuthsalzen zu Polyurethanen umzusetzen, so wird zwar die gewünschte kurze Reaktions- bzw. Verfestigungs-

zeit festgestellt, aber die Endprodukte weisen Fehlstellen wie Hohlräume oder sog. "Muschelrisse" auf, wenn das Reaktivsystem der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wird. Damit ist auch eine deutliche Verminderung der mechanischen Werte verbunden. Überraschenderweise gelingt es nun, durch den Einsatz organischer Wismuthsalze in Kombination mit niedermolekularen aromatischen Diaminen nicht nur die gewünschten kurzen Reaktionszeiten mit hohen Umsätzen und die gewünschten kurzen Verfestigungszeiten sondern auch einwandfreie Endprodukte mit herausragenden mechanischen Werten herzustellen.

Als Wismuthsalze organischer Carbonsäuren können vorzugsweise Salze organischer Carbonsäuren mit 2 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden.

Als sehr wirkungsvoller Bi-Aktivator hat sich Bi-(III)-2-ethylhexanoat erwiesen. Insbesondere geeignet sind diejenigen organischen Bi-Salze, die aus organischen Carbonsäuren der Formel (I)



(I)

und anorganischen Bi-Salzen hergestellt werden, wobei der Rest R für ein C_1-C_{20} -Alkyl, C_4-C_{20} -Cycloalkyl-, C_6-C_{20} - oder C_7-C_{20} -Aryl-Radikal steht. Vorzugsweise steht der Rest R für Methyl, Octyl, Cyclohexyl, Phenyl, Töyl oder Naphthyl.

Vorzugsweise werden die organischen Bi-Salze mit einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Ausgangskomponenten, eingesetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Bi-Aktivatoren in Kombination mit niedermolekularen, aromatischen Diaminen verwendet. Die aromatischen Diamine werden in einer fünf- bis zehnfachen Menge, bezogen auf die Mengen von Bi-Salzen, in die Reaktionsansätze eingebracht. Dabei ist es unerheblich ob die aromatischen Diamine in flüssiger oder fester Form vorliegen. In letzterem Falle sollte bei Verwendung von Einkomponentensystemen die Teilchengröße jedoch 50 bis 100 μm nicht überschreiten.

Als Beispiel für die niedermolekularen aromatischen Diamine, vorzugsweise mit Molekulargewichten von 108 bis 600, seien folgende Verbindungen genannt, wobei unter aromatischen Diaminen auch heteroaromatische Amine verstanden werden.

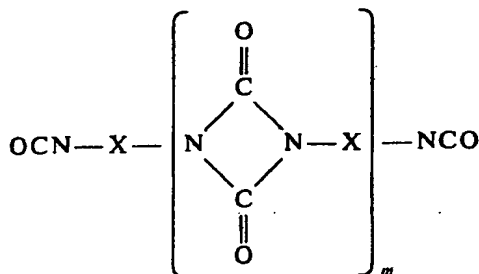
p-Phenylendiamin, 2,4/2,6-Toluyldiamin, Diphenylmethan-4,4'- und/oder -2,4'- und/oder -2,2'-diamine, 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3-(C_1-C_8 -Alkyl-4,4'-diaminodiphenylmethane, die 3,3'-Di-(C_1-C_4)-4,4'-diaminodiphenylmethane sowie die 3,3',5,5'-Tetra-(C_1-C_4)-alkyl-4,4'-diphenylmethane, die 4,4'-Diaminodiphenyl-sulfide, -sulfoxide oder -sulfone, Ethergruppen aufweisende Diamine gemäß DE-A 17 70 525 und 18 09 172 (US-PS 36 54 364 und 37 36 295), gegebenenfalls in 5-Stellung substituierte 2-Halogen-1,3-phenylendiamine (DE-A 20 01 772, 20 25 896 und 20 65 869), Bisanthranilsäureester (DE-A 20 40 644 und 21 60 590), 2,4-Diaminobenzoesäureester nach DE-A 20 25 900, sowie durch eine oder zwei (C_1-C_4)-Alkylgruppen substituierte Toluyldiamine. Besonders bevorzugt sind 3,5-Diethyl-2,4- und/oder -2,6-diaminotoluol (besonders ihre technischen (80/20) oder (65/35)-Isomerengemische), unsymmetrisch tetraalkyl-substituierte Diaminodiphenylmethane, z. B. 3,5-Diethyl-3'-5'-diisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminobenzanilid, sowie 3,5-Diaminobenzoesäure-(C_1-C_4)-alkylester, 4,4'- und/oder 2,4'-Diaminodiphenylmethan, sowie Naphthyl-1,5-diamin.

Als Uretidionringe enthaltende Diisocyanate (dimere Diisocyanate) können vorzugsweise solche festen Diisocyanate eingesetzt werden, deren Schmelzpunkt oberhalb 40°C, bevorzugt oberhalb 80°C, besonders bevorzugt oberhalb 130°C, liegt und die in der DE-OS 34 03 500 beschrieben sind.

Dies sind z. B. dimeres Toluylen-2,4-diisocyanat, dimeres 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan oder seine oligomeren, linearen Homologen, z. B. mit bis zu 4 Uretidionringen im Molekül, dimeres 2,4'-Diisocyanato-diphenylsulfid, dimeres 4,4'-Diisocyanato-diphenylsulfid, dimeres 4,4'-Diisocyanato-diphenylsulfon, sowie alle anderen bekannten aromatischen Uretidiondiisocyanate und Mischungen aus solchen Uretidiondiisocyanaten. Bevorzugt sind dimeres Toluylen-2,4-diisocyanat und dimeres 2,4'- und/oder 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan.

Die Herstellung der Uretidiondiisocyanate aus den entsprechenden Diisocyanaten ist schon seit langer Zeit bekannt (vgl. Hofmann, Berichte 3 (1970), S. 765). Die Herstellung von z. B. dimerem Toluylen-2,4-diisocyanat ist im Kunststoffhandbuch — Band 7, Polyurethane, herausgegeben von Vieweg/Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, S. 16, ausführlich beschrieben. Sie gelingt durch Dimerisierung der obengenannten Diisocyanate mit Katalysatoren wie Trialkylphosphiten (DE-OS 23 49 726), peralkylierten Carbamoylphosphiten (US-PS 32 90 288), peralkylierten Aminophosphinen (US-PS 32 90 288), 3- oder 4-substituierten Pyriden (GB-PS 8 21 158, 9 44 309, 9 62 689) wie z. B. 4-Dimethylaminopyridin, mit Trialkylphosphiden (luftempfindliche, hochreaktive Substanzen, DE-OS 24 20 475), Dialkylarylphosphinen und Alkyldiarylphosphinen (US-PS 26 71 082), Trialkylarsinen (Analytical Chemistry of the Polyurethanes, Bd. 16/III, High-Polymers-Series (Wiley 1969), S. 112—131), Dibutylzinndilaurat (DE-OS 24 20 475) ohne Katalysator in einem Carboxylsäureester (USSR-PS 1 49 775) oder in wäßriger Emulsion (GB-PS 11 34 285).

Auch die oligomeren Uretidiondiisocyanate der allgemeinen Formel (II)



(II)

worin

X für einen aromatischen Rest und
m für eine ganze Zahl von 1 bis 5

steht, können verwendet werden. Bevorzugt ist das Uretdiondiisocyanat aus 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, welches bevorzugt bei niedrigen Temperaturen (z. B. 20°C) in wenig polaren Lösungsmitteln wie aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch Zusatz von Katalysatoren hergestellt werden kann ($m=1-2$).

Neben den Uretdionringe enthaltenden Diisocyanaten können bis höchstens 50 Gew.-%, bezogen auf die Isocyanatmenge, noch weitere Diisocyanate mitverwendet werden wie sie z. B. in der DE-OS 32 30 757 beschrieben sind.

Erfolgt die erfindungsgemäße Polyurethanherstellung unter Einsatz eines sog. Einkomponenten-PU-Reaktivsystems, so werden die zum Einsatz kommenden Diisocyanate vorzugsweise in retardierter Form verwendet, d. h. mit retardierter Reaktivität. Die Herstellung von Diisocyanaten mit retardierter Reaktivität ist Stand der Technik und ist z. B. in der DE-OS 32 30 757 und DE-OS 34 03 500 beschrieben.

Als weitere Ausgangsverbindungen für die erfindungsgemäße Herstellung von Polyurethanen werden höhermolekulare, vorzugsweise im Molekulargewichtsbereich von 500 bis 10 000, in der PU-Chemie gebräuchliche zwei H-aktive Gruppen enthaltende Verbindungen, wobei unter H-aktiven Gruppen insbesondere Hydroxyl- und zusätzlich Aminogruppen verstanden werden sollen, eingesetzt. Entsprechende Verbindungen sind in der DE-OS 32 30 757 beschrieben. Die gegebenenfalls mitverwendeten niedermolekularen Kettenverlängerer sind Dirole, vorzugsweise mit Molgewichten zwischen 62 und 400, die an vorzugsweise aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Gruppen gebundene Hydroxylgruppen aufweisen. Auch der Einsatz dieser Verbindungen ist bekannt und z. B. in der DE-OS 32 30 737 beschrieben.

Als gegebenenfalls zum Einsatz kommende Hilfs- und Zusatzstoffe seien genannt: Farbstoffe oder Pigmente, Füllstoffe wie Silicagel, Gips, Talkum, Aktivkohle, UV-Absorptionsmittel oder Stabilisatoren wie phenolische Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Treibmittel, oberflächenaktive Zusatzstoffe wie Emulgatoren oder Schaumstabilisatoren, gegebenenfalls Zellregler, Antiblockmittel, Silikone, Flammenschutzmittel oder fungistatisch und/oder bakterio-statisch wirkende Substanzen.

Die Herstellung der Polyurethane unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kombination kann nach allen bekannten Verfahrensweisen, wie Ein- oder Zweikomponentensystemen erfolgen. Dabei ist die Verwendung eines Einkomponenten-PU-Reaktivsystems als Ausgangsmischung bevorzugt.

Solche Einkomponentensysteme können z. B. gemäß DE-OS 32 30 757 hergestellt werden. Hierbei werden die festen Diisocyanate vorzugsweise mit einer Teilchengröße von 5 bis 100 µm und vorzugsweise in retardierter Form mit den höhermolekularen H-aktiven Verbindungen sowie gegebenenfalls niedermolekularen Diolen den organischen Bi-Salz und den niedermolekularen, aromatischen Diaminen und gegebenenfalls anderen Zusatzstoffen gemischt. Zur Herstellung der Polyurethane werden die Systeme vorzugsweise auf Temperaturen von 100 bis 150°C erhitzt, wobei man innerhalb kürzester Zeit, 1 bis 2 Minuten, ausreichend verfestigte, leicht entformbare Polyurethane bzw. entsprechende Formkörper mit fehlerloser Struktur und sehr guten mechanischen Eigenschaften erhält.

Die Formgebung der Einkomponentensysteme richtet sich nach deren Beschaffenheit. Flüssige, bei 25°C gießbare Systeme lassen sich im Gießprozeß verarbeiten, gegebenenfalls werden sie vor der Verarbeitung kurz erwärmt, z. B. auf 50 bis 70°C.

Nicht mehr gießbare, aber noch verlaufende Systeme können z. B. mit einer Rakel auf gewünschte Unterlagen aufgebracht werden und anschließend durch Hitzestoß verfestigt werden.

Plastische Systeme (Pasten) können unter Druck- und Formgebung in der Hitze verpreßt werden.

Feste Systeme, insbesondere auf Basis höherschmelzender Ausgangsdirole (45 bis 65°C) werden entweder unter Druck und Formgebung (Spritzguß) oder etwa bei oder oberhalb der Schmelztemperatur des Diols verarbeitet. Man kann so verfahren, daß man die vorher hergestellten Einkomponentensysteme in Form fester Granulate in eine über den Schmelzpunkt des Diols aufgewärmte Form (im allgemeinen unterhalb 70°C) einbringt. Danach wird nach dem Aufschmelzen der Granulate und der damit gegebenen Werkzeugfüllung die Form auf 100 bis 120°C erwärmt und der Inhalt verfestigt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten elastomeren Polyurethane eignen sich insbesondere als Folienmaterial, als Gewebebeschichtung auf z. B. Textilien und/oder Transportbändern und zur Herstellung von Gießformkörpern.

Beispiel 1

1000 g eines bei 25°C flüssigen linearen Polyesters aus Adipinsäure und Diethylenglykol (OH-Zahl 43) werden bei 100 bis 120°C im Vakuum gründlich entwässert. Danach werden bei Raumtemperatur 1,5 g 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan (IPDA) zugesetzt. Nach weiterer Zugabe von 170 g dimerem 2,4-Diisocyanatotoluol (TT) in Form eines feingemahlten Pulvers (Teilchengröße: 5 bis 20 µm) wird mittels eines Rührwerkes für eine gute Verteilung des Uretdiondiisocyanats im Reaktionsansatz gesorgt. Die Suspension besitzt eine Viskosität von ca. 25 000 mPas/RT und ist bei Raumtemperatur mehrere Monate lagerstabil. Erst in der Hitze erfolgt allmähliche Verfestigung, wobei jedoch nur Produkte mit unbefriedigendem Wertniveau erhalten werden. Um eine einwandfreie Verfestigung der Proben bei geringerer Temperatur zu erreichen, werden daher die in der Tabelle 1 angegebenen Katalysatoren den Probeansätzen zugefügt und jeweils ein Satz von Probeansätzen ohne Einwirkung von Luftfeuchtigkeit bzw. nach einer 4stündigen Einwirkung wie unten dargelegt weiter verarbeitet.

Auf einer auf 120°C eingestellten elektrischen Heizplatte wurde dann das Verfestigungsbild von 2 bis 3 mm dicken Probekörpern nach einer Temperatureinwirkung von 2 Minuten bestimmt. Als charakteristisches Merkmal wurde dabei die Abhebbbarkeit der Plättchen (~5 x 5 cm Fläche) bei klebfreier Oberfläche herangezogen.

Tabelle 1

Katalysator	Menge (g)	Hitze- einwirkung (min)	Luftfeuchtigkeit ohne	mit	
{Bi-octoat {Diamin*)	0,2 1,0	2	klebfreie Oberfläche, gummiartig	klebfreie Ober- fläche, gummiartig	homogene Struktur
Bi-octoat	0,2	2	desgl.	klebende Oberfläche	inhomogene Struktur
Diazo-bicyclooctoat (Dabco®)	0,5	2	desgl.	desgl.	desgl.
Bleioctoat	0,2	2	desgl.	desgl.	desgl.

*) Diamin = 2,4-Diamino-3,5-Diethyltoluol.

Aus den erhaltenen Polyurethanen wurden nunmehr nach üblicher Verfahrenstechnik Probeplatten hergestellt. Nach einer Temperung von 2 h bei 120°C zeigen die entsprechenden PUR-Elastomere hinsichtlich ihres mechanischen Wertenniveaus deutliche Unterschiede.

Katalysator	ohne Luftfeuchtigkeit, entgast				mit Luftfeuchtigkeit
	Bi-octoat/ Diamin*)	Bi-octoat	Dabco®	PB-octoat	Bi-octoat/Diamin
Härte Shore A, DIN 53 505	82	80	60	62	80
Zugfestigkeit (MPa), DIN 53 504	22,5	19,5	2,2	2,1	20,5
Weiterreißfestigkeit (KN(m)), DIN 53 515	800	750	150	100	800
Elastizität (%)	47	45	35	36	46

Während das mechanische Eigenschaftsniveau der mit Pb-octoat und Dabco® hergestellten Elastomere selbst bei Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zum Einsatz als Beschichtungsmaterialien unzureichend ist, erhält man mit Bi-octoat Produkte mit verbesserten mechanischen Eigenschaften ohne inhomogene Struktur nur bei Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Produkte mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und eine homogene Struktur auch bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit erhält man nur mit der erfindungsgemäßen Kombination.

Beispiel 2

Mit 150 g gemäß Beispiel 1 hergestellten flüssigen Reaktionsansätzen, die als Aktivator 0,15 g Bi-octoat bzw. 0,15 g Bioctoat und 3 g 2,4-Diamino-3,5-diethyl-toluol enthalten, werden auf Metallbleche (verzinktes Eisenblech) ca. 1 mm dicke Filme aufgetragen und diese ca. 1 h der Luftfeuchtigkeit (85% rel.) ausgesetzt. Danach wurden die Filme bei 120°C verfestigt. Es wurde folgendes Verfestigungsbild erhalten.

Katalysator	Verfestigungsbild
Bi-octoat Bi-octoat/Diamin*)	starke Blasenbildung, Muschelrisse einwandfreier, homogener Film

Beispiel 3

500 g eines linearen Polypropylenglykolethers (MG 2000, OHZ 56) werden mit 151 g dimerem TDI (TT) in Form eines gemahlten Pulvers vermischt und die entstehende Suspension mittels eines Rührwerkes gut homogenisiert. Danach erfolgt Zusatz von 20 g 2,4-Diamino-3,5-diethyltoluol*). Diese Mischung ist bei Raumtemperatur über einige Stunden stabil. Es erfolgt nur langsame Viskositätssteigerung. Bei Einwirkung von Hitze (120 bis 150°C) tritt jedoch nur unbefriedigende Vernetzung ein und man erhält zum Teil unhomogenes Material, das unter Zug- und Druckbeanspruchung zerstört werden kann. Erst bei Zusatz von 2,0 g einer 50% Bi-octoat-

Lösung (Bi-2-Ethylhexanoat in Waschbenzin) erfolgt unter Hitzeeinwirkung einwandfreie Verfestigung zu einem elastischen Polyurethan.

Zur Herstellung der Probeplatten werden die jeweiligen Reaktionsansätze 2 Stunden bei Raumtemperatur und Luftfeuchtigkeit gelagert und anschließend in eine mit Trennmittel versehene genormte Form gegossen und diese 1/2 bis 1 h bei 120°C ausgeheizt.

Nach kurzer Lagerzeit bei Raumtemperatur werden die mechanischen Eigenschaften des Elastomeren bestimmt.

Katalysator	Bi-octoat/Diamin*)
Härte (Shore A)	90
Modul (100%) (MPa)	7,5
Zugfestigkeit (MPa)	11,5
Bruchdehnung (%)	450
Weiterreißfestigkeit (KN/m)	30,5
Elastizität (%)	54

Beispiel 4

Werden die in Beispiel 3 genannten 500 g Polypropylenglykolether durch 500 g eines linearen Polyoxytetramethylendiols vom Molgewicht 2000 (OHZ 56) ersetzt, so erhält man in Kombination mit 127,8 g TT und unter Verwendung von 1,0 g Bi-octoat und 10 g des genannten Diamins nach einer 2stündigen Lagerung bei Luftfeuchtigkeit nach der Hitzeverfestigung hochelastische Polyurethane mit folgenden mechanischen Eigenschaften.

Mechanische Werte des Elastomeren

Katalysatoren	Bi-octoat/Diamin*)
Härte (Shore A)	88
Modul (100%) (MPa)	5,0
Zugfestigkeit (MPa)	10,3
Bruchdehnung (%)	500
Weiterreißfestigkeit (KN/m)	25,6
Elastizität (%)	65

Beispiel 5

Zu einer Suspension von 650 g eines linearen Dihydroxypolybutadiens vom Molgewicht 2600, 10 g 2,4-Diamino-3,5-diethyl-toluol*) und 117,3 g dimeres TDI (TT) werden 1,0 g Bi-octoat zugesetzt. Nach der in Beispiel 3 beschriebenen Verfahrensweise und 2stündiger Lagerung bei Luftfeuchtigkeit wird der bei Raumtemperatur flüssige Reaktionsansatz in der Hitze verfestigt. Man erhält ebenfalls hochelastische PUR-Formteile mit folgenden mechanischen Eigenschaften.

	Bi-octoat/Diamin*)
Härte (Shore A)	84
Modul (100%) (MPa)	5,5
Zugfestigkeit (MPa)	5,5
Bruchdehnung (%)	100
Weiterreißfestigkeit (KN/m)	10,5
Elastizität (%)	63